UEBER DIE

EINWIRKUNG VON HYDRAZINEN

AUF

FORMYLESSIGESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 13. NOVEMBER 1902

VON

HUBERT WILLIAM BYWATERS

AUS

LONDON.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *W. Wislicenus* vom Februar 1901 bis Juli 1902 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

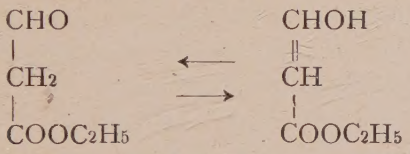
Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

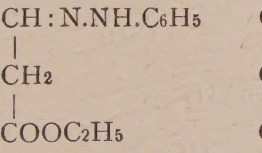
für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir in stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

I. Einleitung.

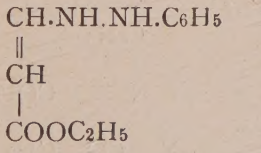
Der von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann* untersuchte Formylessigester[1]),



verbindet sich in normaler Weise mit Hydrazinen. Dies ist zunächst bewiesen, durch die Existenz des Phenylhydrazon-formylessigesters,



Phenylhydrazon-formylessigester



β-Phenylhydrazido-acxylsäureester

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20 2930 [1887] Ann. d. Chem. 316, 18 [1901].

welcher, zum ersten Mal, in einer Höchster Patentschrift[2]) erwähnt, aber erst von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann*[3]), genauer beschrieben worden ist.

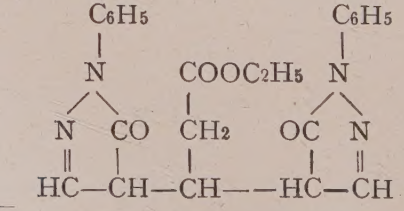
Dieses Phenylhydrazon ist durch seine Neigung zu complizirteren Condensationen merkwürdig. Es hat hierin, die Eigenschaften seiner Muttersubstanz, des freien Formylessigesters, bis zu einem gewissen Grade, geerbt. Der letztere condensirt sich, nach der erwähnten Arbeit von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann*, zu dem Formylglutaconsäureester, welche, nach neuern Untersuchungen von *Hesse*[4]), von selbst, in isomere Derivate und dann in Trimesinsäureester übergeht.

Nach den Angaben von *Stolz*[2]), bildet sich, aus dem Phenylhydrazon des Formylessigesters, beim Kochen mit Toluol, ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{23}H_{22}O_4N_4$. Es musste demnach, nach der folgenden Gleichung entstanden sein:

$$3\,C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_{23}H_{22}O_4N_4 + C_6H_5N_2H_3 + 2\,C_2H_6O$$

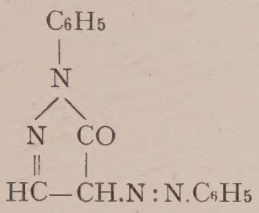
Formylessigester-Phenylhydrazon — Phenylhydrazin — Alkohol

Stolz giebt diesem Körper die Constitutionsformel eines ββ-Di- [1-Phenyl-5-Pyrazolon-4-propionsäureesters].



[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 632 [1895].
[3]) Ann. d. Chem. 316, 34 [1901].
[4]) Dissertation, Würzburg [1902].

Er begründet diese Formel indem er constatirt, dass, durch Diazoniumchlorid, daraus 1-Phenyl-4-Benzolazo-5-Pyrazolon (feine orangerote Nädelchen aus Alkohol, Schmp. 147°C)



entsteht [5]).

Eigenthümlich verhält sich das Stolz'sche Derivat beim Erhitzen: (a. a. o. r. 632) Lufttrocken schmilzt es bei ca. 145°, färbt sich dabei gelb und erstarrt wieder, um dann bei 173°—174° vollständig zu schmelzen. Trocknet man die Substanz vorsichtig bei Anfangs 40°, und steigt langsam bis auf 60°, so kann der Schmelzpunkt direkt bis auf 173—174°C gesteigert werden. Die Stolz'schen Analysen sind hier ebenfalls angeführt, soweit *Stolz* sie veröffentlicht hat, (er gibt nur Prozentzahlen an).

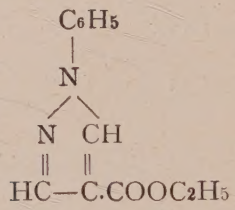
$C_{23}H_{22}O_4N_4$:	Ber.	C	66.02	H	5.26	N 13.34
	Gef.	„	66.6	„	5.7	„ 12.86
		„	66.2	„	5.3	„ 13.3
		„	65.0	„	5.66	„ 13.76
		„	66.1	„	5.35	

Wie man erkennt, weichen einige von den Zahlen recht erheblich von der Theorie, ab.

---

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 630 [1895].

Eine ganz andere Veränderung erleidet das Phenylhydrazon des Formylessigesters bei der Destillation im Vakuum, nach den Angaben von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann*[6]). Indem sich ein Theil völlig zersetzt, geht ein anderer Theil in den 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäureester

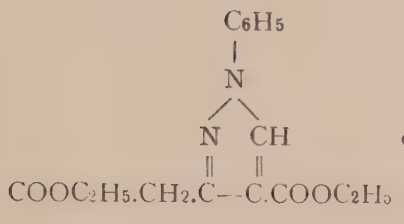


über. Durch Verseifung gibt dieser die bereits bekannte 1-Phenyl-4-pyrazolcarbonsäure (Schmp. 219—220°). Der Vorgang wäre völlig dunkel, wenn nicht von einer anderen Seite etwas Licht auf ihn fiele. Dieselbe Säure kann nämlich aus dem Formylglutaconsäureester, dem nächsten Condensationsprodukte des Formylessigesters, bereitet werden.

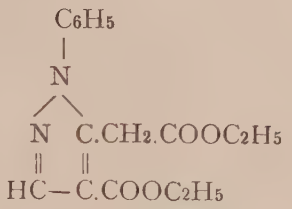
W. Wislicenus hat in Gemeinschaft mit *O. Hesse*[7]) festgestellt, dass bei die Einwirkung von Phenylhydrazins auf den Formylglutaconsäureester, 1-Phenylpyrazol-(3 oder 5)-essigsäure-4-carbonsäureester

---

[6]) Ann. d. Chem. 316, 35 [1901].
[7]) Dissertation. Würzburg [1902].

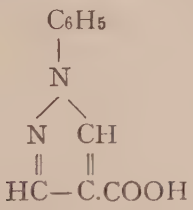


oder



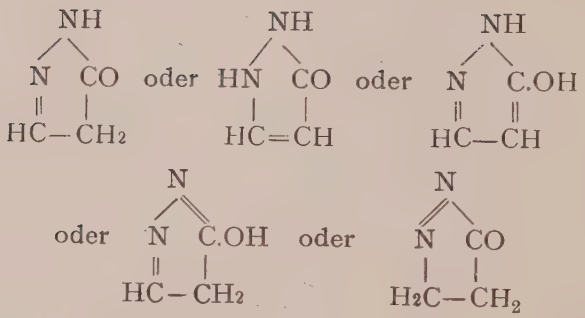
entsteht.

Dieser Ester gibt beim Verseifen, auffallender Weise unter Abspaltung des Essigesterrestes, die 1-Phenyl-4-pyrazolcarbonsäure, (Schmp. 219—220°).



So besteht also, ein Zusammenhang, zwischen den Pyrazolderivaten, die man aus dem Phenylhydrazon des Formylessigesters, und aus dem Phenylhydrazinderivat des Formylglutaconsäureesters, erhalten kann.

Von andern Hydrazinen hat man bisher nur das Hydrazin selbst auf Formylessigester einwirken lassen. Hier scheint eine ganz normale Reaktion, wie bei den β-Ketonsäureestern, einzutreten, indem das zu erwartende Pyrazolon



(Schmp. 165°C) entsteht. Von den complizirten Verhältnissen, wie sie oben geschildert sind, hat sich hierbei nichts gezeigt.

II. Allgemeiner Theil.

Die im nachfolgenden experimentellen Theil eingehend beschriebenen Versuche hatten den Zweck, das merkwürdige Verhalten des Formylessigesters gegen Hydrazinen, genauer kennen zu lernen und namentlich den von *Stolz* beschriebenen Körper, näher zu untersuchen.

Was nun den letzteren betrifft, so befinden sich meine Resultate nicht im Einklang mit denen von *Stolz*, insofern als meine Analysen für den Körper eine ganz andere Zusammensetzung ergeben. Sie sprechen für eine Formel $C_{25}H_{26}O_5N_4$, während die Stolz'schen Zahlen auf $C_{23}H_{22}O_4N_4$ stimmen. Für die erstere Formel sprechen auch Analysen des Platinhydrochlorids.

Dagegen muss die Stolz'sche Angabe bestätigt werden, dass durch die Einwirkung von Diazoniumchlorid das 1-Phenyl-4-Benzolazo-5-Pyrazolon entsteht; indessen ist die Ausbeute an diesem Körper gering, sodass die Vermuthung sich aufdrängt, dass nur ein Theil des Molekuls die für die Bildung dieses Derivates notwendige Gruppirung besitzt.

Die Eigenschaften des Stolz'schen Körpers, dessen Kenntniss wesentlich vervollständigt worden

ist, lassen den Körper als ein complizirtes, aber sehr interessantes Untersuchungsobjekt erscheinen. Nach Verseifungsversuchen ist er der Ester einer zweibasischen Säure; die letztere besitzt aber, wie ihr Ester, ausser sauren, auch noch basische Eigenschaften, indem sie nicht nur Metallsalze, sondern auch Salze mit starken Säuren, liefert. Die Salze sind zwar, mit Ausnahme des Platinhydrochlorids, nicht sehr beständig gegen Wasser, doch ergibt sich aus den Analysen soviel, dass der Körper wahrscheinlich, sowohl als zweibasische Säure wie als zweisäurige Basis funktioniren kann. Von besonderem Interesse ist, dass der Stolz'sche Körper eine braunrote Eisenchloridreaktion zeigt, und mit Kupferacetat einen violetten Niederschlag gibt.

Eine besondere Schwierigkeit für die Erklärung der Constitution, bietet die Beobachtung, dass der Stolz'sche Körper in Eisessig und Phenol gelöst, kryoscopisch nur ungefähr das halbe Molekulargewicht zeigt als die Formel verlangt.

Eine weitere noch unerklärte, aber nicht uninteressante Thatsache, ist die, dass der Körper zwei Schmelzpunkte hat, je nach dem Lösungsmittel aus dem er krystallisirt. Es deutet dies auf eine labile Isomerie hin, wie im experimentellen Theil der Näheren ausgeführt werden wird.

Die Constitution dieser Verbindung aufzuklären, ist bisher nicht gelungen. Spaltungsversuche ergaben entweder unkrystallisirbare Derivate oder führten, wie bei den Versuchen mit Ammoniak und Phenylhydrazin selbst werden, zu complizirten Körpern.

Der zweite Weg, der eingeschlagen wurde, analoge Körper darzustellen und mit Hülfe dieselben, das Problem zu lösen, brachte als Resultat zwar die Kenntniss neuer Substanzen, aber zugleich zeigte sich, dass die Reaktionen nur theilweise anders verlaufen.

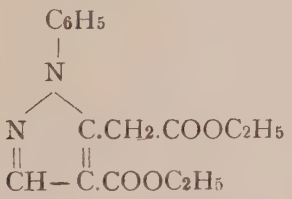
So gelang es weder aus dem p-Bromphenylhydrazon noch aus dem Semicarbazon des Formylessigesters einen dem Stolz'schen analogen Körper zu gewinnen.

Einige allgemeine Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution sind aber durch die Untersuchung des Phenylhydrazons des Formylessigesters selbst gewonnen worden. Behandelt man dieses mit Alkohol und Salzsäure, so entsteht nach der Gleichung

$$2C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_8N_2 + C_{16}H_{18}O_4N_2 + H_2$$

Formylessigester-phenylhydrazon — Phenylhydrazin

ein Pyrazolcarbonessigester



welcher auch aus dem Formylglutaconsäureester und Phenylhydrazin erhalten worden ist. Es geht daraus hervor, dass das Phenylhydrazon des Formylessigesters, ebenso wie dieser Ester selbst, die Neigung besitzt, zwei Molekule zu einem Condensationsprodukt zusammentreten zu lassen. Beim

freien Ester tritt dabei ein Molekul Wasser aus, beim Phenylhydrazon ein Molekul Phenylhydrazin. Die Bildung des Pyrazolderivates ist im Uebrigen in beiden Fällen analog.

Geht man vom Bromphenylhydrazon aus, so erhält man in gleicher Weise einen bromirten Pyrazolcarbonessigsäurediäthylester. Die zu demselben gehörende Säure scheint beständiger zu sein, als die bei der Verseifung sich spaltende Säure aus dem nichtbromirten Ester.

Wenn man nun die Bildungsgleichung des Stolz'schen Körpers nach der neuen Formel

$3C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_{25}H_{26}O_5N_4 + C_6H_8N_2 + C_2H_5OH + H_2$

betrachtet, so findet man hierin zunächst den obigen zum Pyrazolderivat führenden Vorgang wieder und ausserdem die Condensation eines dritten Phenylhydrazonmolekuls unter Alkoholaustritt

$2C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_{16}H_{18}O_4N_2 + C_6H_8N_2 + H_2$

$C_{11}H_{14}O_2N_2 + C_{16}H_{18}O_4N_2 = C_{25}H_{26}O_5N_4 + C_2H_5OH.$

Aus diesem Grunde wurden Versuche angestellt, den fertiggebildeten Pyrazol-Ester mit dem dritten Molekul Phenylhydrazon zu condensiren. Wie im experimentellen Theil ausgeführt ist, gelang die Synthese des Stolz'schen Körpers nicht auf diesem Wege, und dieses negative Resultat war es, welches eine endgültige Entscheidung über die Constitution des Stolz'schen Körpers bisher verhinderte. Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich aber eine Reihe von Anhaltspunkten, welche die endliche Lösung des Problems auf experimentellem Wege voraussichtlich zu erreichen gestatten.

III. Experimenteller Theil.

Phenylhydrazon des Formylessigesters

$C_6H_5.NH.N:CH.CH_2.COOC_2H_5$.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons des Formylessigesters ist den früheren Angaben von *Wislicenus* und *Bindemann*[1]) nur wenig hinzuzufügen. Um die Natriumbestimmung in dem rohen Natriumformylessigester zu vermeiden, kann man in folgender Weise verfahren.

Eine Lösung von Phenylhydrazin in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure wird mit einer wässrigen Lösung des Natriumformylessigesters langsam und unter Kühlung versetzt, bis eine weitere Fällung des Phenylhydrazons nicht mehr merkbar ist. Nun fügt man 5 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und dann wieder Natriumformylessigester bis die weitere Fällung wieder aufhört. Man fährt so fort, bis weder durch Salzsäure, noch durch die Lösung des Natriumformylessigesters eine weitere Fällung erfolgt. Nach halbstündigem Stehenlassen wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Ausbeute an aus Alkohol um-

[1]) Ann. d. Chem. 316, 34 [1901].

krystallisirtem Produkt beträgt auf 15 gr Phenylhydrazin 20—22 gr, d. h. ca. 75 %. Ausbeute und Reinheit des Phenylhydrazons hängen sehr von der Reinheit der Ausgangsmaterialien ab; so ergab Natriumformylessigester, welcher mehr als eine Woche aufbewahrt war, nur sehr wenig und immer unreines Phenylhydrazon.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften habe ich in Uebereinstimmung mit den Angaben von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann* gefunden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Phenylhydrazon des Formylessigesters.

Da nach *Stolz* beim Kochen des Formylessigesterhydrazons mit Toluol ein Theil unter Abspaltung von Phenylhydrazin in das complizirte „Stolz'sche Pyrazolon" übergeht,[2]) und hier möglicherweise eine Gleichgewichtserscheinung vorliegt, wurde versucht, die Ausbeute durch Erhitzen mit freiem Phenylhydrazin zu verbessern. Der Versuch hat aber ein anderes Resultat gehabt.

3 gr reines Formylessigesterphenylhydrazon wurden mit 0,7 gr Phenylhydrazin in einem offenen Rohr bis 160° C erhitzt. Es findet Gasentwickelung statt, und es lassen sich Alkohol und Ammoniak durch die üblichen Reaktionen leicht nachweisen. Nach 6 Stunden hörte die Gasentwickelung auf und ein schwarzes, harziges Produkt bleibt zurück. Es wurde in Natronlauge aufgelöst, und aus der alkalischen Lösung das überschüssige Phenylhydrazin

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 632 [1895].

durch Schütteln mit Aether entfernt; alsdann unter Kühlung die Lösung durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirt. Der ausfallende gelbe Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Ausbeute ca. 2 gr.

Das Produkt ist ein gelbbraunes amorphes Pulver, welches in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Natronlauge äusserst leicht, in Benzol, Toluol, Aether und Salzsäure schwer, in Ligroin und Wasser gar nicht löslich ist. Es lässt sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren, gibt aber mit Pikrinsäure ein Derivat, das sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Verbindung mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure und kühlt, so fällt die gelbe Pikrinsäureverbindung in Form von feinen, büschelig vereinigten Prismen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein sind.

Eine über Schwefelsäure getrocknete Probe ergab die folgenden Zahlen,

0,1514 gr gaben 0,0480 H_2O und 0,2889 CO_2.

0,0529 gr gaben 8,2 ccm N bei 17^0 C und 739 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O.C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
C 52,50	52,04
H 3,33	3,52
N 17,50	17,49.

Die Entstehung dieses Produktes kann durch die Gleichung

$$C_{11}H_{14}O_2N_2 + C_6H_8N_2 = C_{15}H_{13}ON_3 + C_2H_5OH + NH_3$$

Formylessigester-phenylhydrazon — Phenylhydrazin

erklärt werden. Wie unten berichtet ist, erhält man durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das „Stolzsche Pyrazolon“ dieselbe Verbindung.

Durch Uebergiessen der Pikrinsäureverbindung mit Alkohol und Einleiten von Ammoniak kann durch Ansäuern die ursprüngliche Verbindung wieder gewonnen werden. Die durch Verdunsten einer benzolischen Lösung gereinigte Verbindung schmilzt mit Zersetzung zwischen 112—114° C, die Pikrinsäureverbindung dagegen zwischen 180—185° C. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch ein Körnchen Kaliumbichromat tiefbraun gefärbt und aus der alkoholischen Lösung fällt Kupferacetat einen grünbraunen, Eisenchlorid dagegen einen gelbbraunen Niederschlag. Ammoniakalische Silbernitratlösung und auch Fehling'sche Lösung werden reduzirt.

Kocht man 0,2 gr der Pikrinsäureverbindung mit 20 gr zehnprocentiges Natronlauge, so wird Ammoniak (aber kein Phenylhydrazin) abgespalten, und die Farbe der Lösung geht allmählich von gelb in braun über. Nach anderthalb Stunden ist die Reaktion vollendet, und durch Ansäuern, fällt ein braunes, amorphes Pulver nieder. Es lässt sich aus Xylol in schönen, blau glänzenden Nädelchen erhalten, welche beim Erhitzen sich zersetzen, ohne zu schmelzen.

In Alkohol, Eisessig und Chloroform, ist es sehr leicht löslich, in Benzol, Ligroin und Petroläther

schwer, in Aether nicht löslich. Aus Anilin lässt sich auch sehr gut umkrystallisiren. Die Lösung in Xylol, sowie in Anilin, besitzt eine schöne dunkelrote Färbung.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Formylessigesterphenylhydrazon.

Dieser Versuch, eine bessere Ausbeute an „Stolz'schem Körper" zu erhalten, war nicht erfolgreich. Nach zweistündigem Erhitzen eines Gemisches von 4 gr Formylessigesterphenylhydrazon und 0,7 gr Benzaldehyd auf 120° C, entstand eine dunkelrothe Schmelze. Sie wurde in Alkohol aufgelöst, und mit Wasser unter Kühlung versetzt, wobei sich 0,9 gr Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 152° C abschieden. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Abdampfen, 0,8 gr unreiner „Stolz'scher Körper" (gleich 20% theor.) gewinnen, welcher nach Umkrystallisiren aus Essigäther, bei 140—144° C schmilzt, wieder erstarrt, und sich dann erst vollständig bei 172—173° C verflüssigt.

Die Ausbeute ist somit nicht verbessert worden; denn durch Kochen mit Toluol beträgt die Ausbeute etwa 30—35% des angewendeten Formylessigesterphenylhydrazon.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf das Phenylhydrazon des Formylessigesters.

In einer Lösung von 6 gr Formylessigesterphenylhydrazon in 30 gr abs. Alkohol, wird unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach

vollständiger Sättigung der Lösung, wird das ausgeschiedene Phenylhydrazinhydrochlorat abfiltriert, und die Mutterlauge, zunächst mit dem zweifachen Volum Aether alsdann unter Kühlung mit dem vierfachen Volum Wasser geschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgeschieden, mit Kaliumcarbonat getrocknet, und im Vakuum verdunstet. Sie hinterlässt einen krystallinischen Rückstand. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, ergab die Verbindung die folgenden Zahlen.

0,1885 gr gaben 0,1012 H_2O und 0,4400 CO_2.

0,1287 gr gaben 10,55 ccm N bei 18,5° C und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4N_2$		Gefunden
C	63,58	63,66
H	5,96	5,97
N	9,27	9,37.

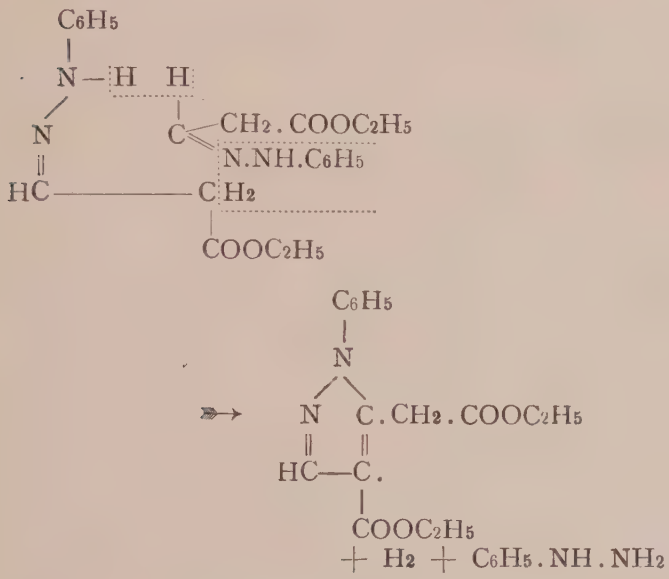
In den meisten gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Petroläther, ist der Körper leicht löslich, und krystallisirt in rhombischen Nadeln, bei langsamem Verdunsten, in grossen Tafeln, wieder aus. Die beiden Formen zeigen denselben Schmelzpunkt von 88—89° C.

Durch die obenerwähnten Eigenschaften und die Analysenergebnisse, erweist sich der Körper als der schon von *Wislicenus* und *Bindemann*[3]), durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formylglutaconsäureester dargestellte 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure-5-essigsäurediäthylester, eine Annahme welche

[3]) Ann. d. Chem. 316, 32 [1901].

sich durch die „Knorr'sche Pyrazolinreaktion“[4]) bestätigen liess.

Es zeigt sich also, dass auch dem Hydrazon des Formylessigesters noch die Tendenz zur Bildung von Formylglutaconsäureester bez. seinen Derivaten innewohnt.



Zur Sicherung dieser Annahme wurde der Ester verseift, wie dies schon *W. Wislicenus* und *O. Hesse*[5]) gethan haben. Zu diesem Zweck wurde 0,1 gr Ester mit überschüssiger Natronlauge gekocht. Nach anderthalb Stunden ist die Verseifung vollendet, und durch Ansäuern fällt ein weisser, krystallinischer

[4]) Ber. d. deutsch. Ges. 26, 100 [1893].

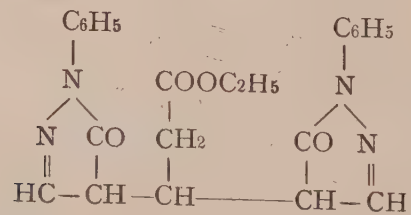
[5]) Dissertation, Würzburg [1902].

Niederschlag aus. Abfiltriert, und aus Wasser umkrystallisirt, zeigt er den Schmelzpunkt 220—221° C und die bekannten Eigenschaften der 1-Phenyl 4-pyrazolcarbonsäure.

Durch Esterification mit Alkohol und Salzsäure, bekam ich den 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäureester von Schmelzpunkt 96—97° C, in Uebereinstimmung mit den Angaben von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann*[6]).

Einwirkung von siedendem Toluol auf das Phenylhydrazon des Formylessigesters.

Das Verhalten des Phenylhydrazons gegen Toluol ist sehr merkwürdig. Kocht man zwei Stunden lang, so entsteht unter deutlich wahrnehmbarer Ammoniakentwickelung, der schon von *Stolz* beschriebene Körper[7]), für welchen jener Forscher, die Formel



aufgestellt hat.

Die Mutterlauge enthält Phenylhydrazin-Anilin und unverändertes Phenylhydrazon. Wenn man die Toluolmutterlauge von dem auskrystallisirten „Stolz'schen Körper" abfiltriert, durch Ausschütteln mit

---

[6]) Ann. d. Chem. 316, 36 [1901].

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 632 [1895].

verdünnter Schwefelsäure von den Basen befreit, und nach dem Filtriren wieder kocht, so erhält man abermals Krystallisationen von „Stolz'schem Körper. Die Toluollösung färbt sich dabei tiefdunkelbraun. Aus 100 gr Phenylhydrazon entstanden zunächst 15 gr Stolz'scher Körper; nach dem ersten Ausschütteln 10 gr, und nach der nochmaligen Wiederholung dieser Operation wieder 2,7 g.

Der schwefelsäure Auszug wurde alkalisch gemacht und der Dampfdestillation unterworfen. Anilin findet sich in der ersten Portion des Destillats, und konnte durch die gewöhnlichen Reaktionen nachgewiesen werden. Die zweite Portion besteht hauptsächlich aus Phenylhydrazin.

Um das rohe „Pyrazolon" zu reinigen, können verschiedene Krystallisationsmittel benützt werden, und zwar ,Toluol, Eisessig, Methyl und Aethyl Alkohol, Aceton und Essigester. Nach ausgedehnten Versuchen hat sich ergeben, dass die Lösungsmittel einen eigenartigen Einfluss haben ähnlich etwa, wie ihn *Bamberger* und *Schmidt*[8]) bei den Acylphenylhydrazonen gefunden haben. Es lassen sich nämlich, 2 Formen durch Krystallform und Schmelzpunkt unterscheiden, aus gewissen Lösungsmitteln krystallisirt immer die eine, aus andern die andere Form. Löst man den rohen, bei ca. 145°C schmelzenden Körper in Toluol oder Eisessig, so krystallisirt der Körper in farblosen büschelig vereinigten, rhombischen Prismen aus, welche den Schmelzpunkt 144°—146° zeigen. Durch Umkry-

[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2004 [1901].

stallisiren dieser Verbindung aus Aceton oder Essigester, erhält man sofort einen bei 174 – 175°C schmelzenden Körper, welcher in rhombischen Tafeln krystallisirt, die übrigen Eigenschaften sind in allen Punkten diegleichen. Aethyl und Methyl Alkohol scheinen einen geringern Einfluss auszuüben, weil die büschelig-vereinigten, sich daraus ausscheidenden Krystalle, erst bei 144°—146° schmelzen, wieder erstarren und dann vollständig erst bei 174°—175° wieder schmelzen. In diesem letzten Fall, scheinen die beiden Formen vorhanden zu sein; dieselbe Erscheinung hat *Stolz* auch beobachtet.

Diese Ergebnisse sind durch verschiedene Versuchsreihen festgestellt worden; zum Beispiel, eine aus Eisessig krystallisirte Probe vom Schmelzpunkt 144°—146° zeigte, aus Alkohol krystallisirt, beide Schmelzpunkte, aus Toluol den Schmelzpunkt 144—146°, aus Eisessig ebenso aus Essigester den höheren Schmelzpunkt und endlich, wieder aus Eisessig den niedrigen Schmelzpunkt.

Eine dritte Form wird möglicherweise erhalten, wenn man in eine concentrirte Lösung des „Pyrazolons“ in Natronlauge (1 g Pyrazolon in 4 g 5 % Natronlauge) Kohlensäure unter Kühlung einleitet. Es fällt ein weisser Niederschlag aus, welcher nach gutem Auswaschen und Trocknen in Exsiccator bei 125—126° schmilzt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig aber die obigen Schmelzpunkte zeigte. Natrium oder Kohlensäure ist in die Verbindung nicht vorhanden.

Die Analyse des Pyrazolons hat viele Schwierigkeiten geboten, wegen der schweren Verbrennlich-

keit, und der Tendenz beim Auskrystallisiren, Lösungsmittel einzuschliessen. Die aus Toluol krystallisirte Verbindung, hält etwas Lösungsmittel zurück.

(α) Aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt.

1. 0.2993 g gaben 0.7165 CO_2 und 0.1571 H_2O
2. 0.2756 „ „ 0.6513 „ „ 0.1391 „
3. 0.1450 „ „ 0.3435 „ „ 0.0760 „
4. 0.2973 „ „ 0.7126 „ „ 0.1540 „
5. 0.2083 „ „ 0.4978 „ „ 0.1076 „
6. 0.1784 „ „ 0.4259 „ „ 0.0931 „
1. 0.2196 „ „ 25.1 ccm N bei 18.5°C und 740 m. Druck.
2. 0.2761 g gaben 31.8 ccm N bei 27° C und 751 m. Druck.
3. 0.1418 g gaben 15.5 ccm N bei 22° C und 755 m. Druck.

Gefunden

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	65.29	64.46	64.59	65.38	65.18	65.12
H	5.83	5.61	5.82	5.75	5.74	5.80
N	12.83	12.57	12.31			

(β) Aus Eisessig allein Schmelzpunkt 144—145°

1. 0.2356 g gaben 0.5533 CO_2 und 0.1162 H_2O
2. 0.1940 g gaben 0.4520 CO_2 und 0.0933 H_2O
2. 0.1397 g gaben 14.9 ccm N bei 16.8° C und 761 mm Druck.

Gefunden

	1.	2.
C	64.05	63.54
H	5.48	5.34
N	—	12.42

(γ) Aus Toluol Schmelzpunkt 144—146°.

1. 0.1931 g gaben 0.4806 CO_2 und 0.1025 H_2O
1. 0.0934 g gaben 9.85 ccm N bei 24°C und 750 m. Druck.

	Gefunden
C	67.88
H	5.90
N	11.66

(δ) Aus Essigester, Schmelzpunkt 173—4°.

1. 0.1673 g gaben 0.3978 CO_2 und 0.0808 H_2O
1. 0.1352 g gaben 14.05 ccm N bei 21.5°C und 754 m Druck.

	Gefunden
C	64.86
H	5.37
N	11.71

Zu diesen Analysen können noch 4 Verbrennungen und 2 Stickstoffbestimmungen hinzugefügt werden, welche *Bindemann* früher ausgeführt hat[9]).

1. 0.1491 g gaben 0.3505 CO_2 und 0.0760 H_2O
2. 0.1699 „ „ 0.4107 „ „ 0.0835 „
3. 0.2094 „ „ 0.4972 „ „ 0.1043 „
4. 0.1462 „ „ 0.3442 „ „ 0.0746 „
1. 0.1069 g gaben 12.4 ccm N bei 24° C und 748 m. Druck.
2. 0.1289 g gaben 15.1 ccm N bei 22° C und 747 m. Druck.

---

[9]) Dissertation — Würzburg 1898.

	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
C	64.11	65.93	64.76	64.21
H	5.66	5.46	5.53	5.67
N	12.81	13.03		

Die Analysenzahlen zeigen nicht ganz völlige Uebereinstimmung untereinander, und es besteht somit der Verdacht, dass diese Substanz, zu den schwierig zu verbrennenden gehöre. Immerhin lässt sich aus ihnen schliessen, dass der Körper nicht die von *Stolz* angegebene Zusammensetzung hat. Das Mittel aus den Prozentzahlen von 14 Verbrennungen und 8 Stickstoffbestimmungen ist

	Mittelwerthe aus Analysen	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_5N_4$
C	64.95	64.94
H	5.64	5.63
N	12.42	12.12

Die Formel $C_{25}H_{26}O_5N_4$ lässt die folgende Bildungsgleichung vermuthen

$$3\,C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_{25}H_{26}O_5N_4 + C_6H_8N_2 + C_2H_6O + H_2$$

Formylessigester-phenylhydrazon — Phenylhydrazin — Alkohol

Der Wasserstoff scheint einen Theil des Phenylhydrazins zu Anilin und Ammoniak zu reduzieren. In dieser Gleichung spricht sich verschiedenes Bemerkenswerthe aus.

1. Das Phenylhydrazon des Formylessigesters hat eine ähnliche Tendenz zur Condensation wie der freie Formylessigester.

2. Die Wasserstoffentwickelung spricht für die Bildung eines Pyrazolderivates wie es in analoger

Weise entsteht, wenn man erst den Formylessigester sich zu Formylglutaconsäureester condensiren lässt, und dann Phenylhydrazin zur Einwirkung bringt; oder wenn man Salzsäuregas auf das Phenylhydrazon einwirken lässt, wie oben angegeben.

3. Der Austritt von Alkohol spricht für die Bildung eines Pyrazolonderivates.

Es liegt mithin nahe anzunehmen, dass zwei Moleküle des Phenylhydrazons unter Austritt von Phenylhydrazin und Wasserstoff den 1 Phenylpyrazol-4-carbon-5-essigsäureäthylester bilden, wie er aus Formylglutaconsäureester entsteht, und dass das dritte Molekul Pyrazolon bildet, welches mit dem ersten sich in irgend einer Weise verbindet. Vor der genauen experimentellen Prüfung soll aber die Aufstellung einer Formel unterlassen werden.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode ergab die folgenden Zahlen.

1. In Eisessig K = 3860

16.26 gr Lösungsmittel

Substanz	Δ	Mol.-Gewicht
0.1205	0.133	214
0.1976	0.229	205
0.2581	0.310	198
0.3228	0.408	188
	Mittelwerthe	201

2. In Phenol K = 7000

18.20 gr Lösungsmittel

Substanz	Δ	Mol.-Gewicht
0.0833	0.155	203
0.1626	0.312	200
0.2041	0.390	201

Substanz	Δ	Mol.-Gewicht
0.3156	0.563	215
0.3995	0.829	186
0.5675	1.180	185
	Mittelwerthe	198

Die Zahlen sind offenbar durch eine Störung beeinflusst die sich wohl aus der Hygroscopizität der Lösungsmittel erklären lässt. Betrachtet man deshalb nur die ersten Werthe als annähernd richtig (214 bis 203 so nähert sich das Resultat der Hälfte des aus die Formel berechneten Mol.-Gewichtes von 462. Ob der Stolz'sche Körper in diesen Lösungen in zwei Componenten gespalten ist, wie es den Anschein hat, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Wie oben schon erwähnt, löst sich der Stolz'sche Körper in den meisten organischen Lösungsmitteln, nur in Benzol und Toluol ist er schwer, in Aether und Ligroin kaum löslich.

Die Lösung in concentrirte Schwefelsäure wird durch ein Körnchen Kaliumbichromat tiefblau gefärbt, (durch Eisenchlorid nicht). Beim Stehen wird die Lösung roth, beim Umschütteln wieder blau, solange noch Bichromat vorhanden ist. Die concentrirte alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe, sofort in braun umschlagende, Färbung. Mit Kupferacetat erhält man einen schmutzig violetter Niederschlag.

In Alkalien sowie in concentrirte Säuren, löst sich in die Kälte, leicht auf, und aus dem Letzten, durch Wasser wird es in Forme des Salzes, wieder ausgeschieden.

Kocht man den Stolz'schen Körper mit concentrirter Schwefelsäure, so fällt beim Verdünnen mit Wasser ein weisser, krystallinischer Körper aus, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum die folgenden Zahlen ergab.

1. 0.1900 g gaben 0.3464 g CO_2 und 0.0759 g H_2O
2. 0.2175 „ „ 0.4034 „ „ „ 0.0821 „ „
3. 0.1133 g gaben 10.7 ccm N bei 19° C und 753 m. Druck.
4. 0.1841 g gaben 0.0808 g $BaSO_4$
5. 0.1732 g gaben 0.0752 g $BaSO_4$

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_5N_4.H_2SO_4$	Gefunden	
		1.	2.
C	50.00	49.72	40.58
H	3.97	4.44	4.20
N	11.11		10.76
H_2SO_4	19.4	18.43	18.23

Dieser Körper ist offenbar, das Sulfat der Säure, welche wie unten erwähnt werden wird, durch Verseifung des Stolz'schen Körpers direkt gewonnen werden kann. Die Schwefelsäure wirkt also verseifend, verbindet sich aber dann auch noch mit der Säure die demnach auch noch basische Eigenschaften haben muss.

Das Sulfat ist ein weisser, aus 50 procentiger Schwefelsäure in rhombischen Tafeln von Schmelzpunkt 127—128° krystallisirender Körper, welcher sehr schwer in Wasser, in Alkohol dagegen äusserst leicht löslich ist. Es zeigt die allgemeine Eigenschaften des Stolz'schen Körpers und der daraus gewonnenen Säure. 0.57 g der Verbindung wurden

in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Aetznatron, ebenfalls in alkoholischer Lösung versetzt. Das ausgeschiedene Schwefelsäuresnatrium wurde abfiltriert und das Filtrat in Vakuum verdunstet; es bleibt ein farbloser, harziger Rückstand zurück, welcher durch Reiben mit Aether, im festen Zustand übergeht. Er ist identisch mit der aus dem Stolz'schen Körper gewonnenen Säure, indem er bei ca. 150° C schmilzt und aus verdünnten Salzsäure in prismatischen Nädelchen von Schmelzpunkt ca. 160° krystallisirt.

Verschiedene Derivate des Stolz'schen Körpers.

Das Platinhydrochlorat scheidet sich aus verdünnten alkoholischen Lösungen des Stolz'schen Körpers auf Zusatz von Platinchlorid als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Es wird aus abs. Alkohol umkrystallisirt.

1. 0.1169 g gaben 0.0168 g Pt.
2. 0.1968 „ „ 0.0276 „ „
3. 0.1419 „ „ 0.0209 „ „

Berechnet für $[C_{25}H_{26}O_5N_4]_2.H_2PtCl_6$		Gefunden	
		1.	14.37
Pt	14.62	2.	14.24
		3.	14.73

Das Silbersalz erhält man in folgender Weise: 1 g des Körpers wird in 10 g einprocentiger Natronlauge gelöst. Nach dem Abfiltriren des ungelöst Gebliebenen fügt man eine wässrige Lösung von 0.7 g Silbernitrat hinzu. Es fällt ein gallertartiger gelber Niederschlag aus, welcher

rasch mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das gelbe Pulver färbt sich allmählich braun und zersetzt sich schliesslich vollkommen.

0.0707 g gaben 0.0194 g Ag.

	Berechnet für $C_{25}H_{25}O_2N_4Ag$	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_5N_4Ag_2$	Gefunden
Ag	18.99	31.95	27.50

Es zeigt sich also, dass der Körper 2 Atome Silber aufzunehmen vermag, wenn auch die Salze offenbar nicht so beständig sind, dass sie in reinem Zustand erhalten werden können.

Das Natriumsalz lässt sich beim Zusammenbringen molekularer Mengen des Stolz'schen Körpers und Natriumäthylats in alkoholischen Lösung darstellen und Verdunsten im Vakuum, wobei es als rothe, schmierige Masse zurückbleibt. Es schmilzt bei ca. 132°, löst sich in Natronlauge und durch Eintragen verdünnte Schwefelsäure, entsteht zunächst ein Niederschlag der aber, durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure wieder gelöst wird.

Wird die Eisessiglösung des Stolz'schen Körpers mit Salpetersäure behandelt, so erhält man beim Eingiessen in Eiswasser, ein braunes Pulver. In Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol und Essigester ist es leicht löslich. Schmp. ca. 97° C.

Auch die Einwirkungsprodukte von Kupferacetat, Methyljodid, Brom und Anilin waren zu einer genauen Untersuchung und Analyse nicht geeignet.

Einwirkung von Diazoniumchlorid auf den Stolz'schen Körper.

1.5 g des Stolz'schen Körpers wurden in 10%ger Natronlauge gelöst und mit einer aus 0.62 g Anilin und 0.48 g Natriumnitrit dargestellten Diazoniumchloridlösung unter Kühlung versetzt. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel ein rother Niederschlag aus. Die Ausbeute an rohen Produkt beträgt 2 g. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man 0.6 g einen gelbbraunen, bei 145°C schmelzenden Körper, welcher als das 1-Phenyl-4-Benzolazo-5-pyrazolon aufzufassen ist.

0.1844 g gaben 0.4582 g CO_2 und 0.0760 g H_2O
0.1099 g gaben 20.6 ccm N bei 22° C und 752 m. Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}ON_4$	Gefunden
C	68.18	67.77
H	4.54	4.58
N	21.22	21.01

Der andere Theil des rohen Produkt scheint durch Kochen mit Alkohol zersetzt zu werden. Es wird in nächster Zeit versucht werden, diesen Körper zu isolieren.

Die Bildung dieser Verbindung ist, wie *Stolz* auch schon hervorgehoben hat[10]) ein Beweis für das Vorhandsein eines Pyrazolon-Kerns in dem Stolz'schen Körper. Die geringe Ausbeute spricht aber dafür dass nur ein solcher Kern vorhanden ist.

[10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28 628 [1895].

Verseifung des Stolz'schen Körpers.

Die Verseifung findet durch Kochen mit Natronlauge, sowie durch Erhitzen im geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure statt. 1 gr des Pyrazolons wird mit 5 gr Aetznatron in 30 ccm Wasser gelöst, und am Rückflusskühler gekocht. Alkohol wird abgespalten und nach 2 Stunden ist die Verseifung vollendet. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, fällt ein weisser amorpher Niederschlag aus, welcher abgesaugt und im Exsiccator getrocknet wird. Zur Reinigung wurde er in verdünntem Alkali gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und bei 100°C getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Eine Stickstoffbestimmung ergab den für die Formel $C_{21}H_{18}O_5N_4$ berechneten Gehalt, während die Verbrennung etwas abweichende Resultate zeigte Dass diese Zusammensetzung die richtige ist, zeigt das unten beschriebene Platindoppelsalz. Demnach ist der Stolz'sche Körper der Ester einen zweibasischen Säure und wird nach folgender Gleichung verseift.

$$C_{25}H_{26}O_5N_4 + 2\,H_2O = C_{21}H_{18}O_5N_4 + 2\,C_2H_6O$$

0.1341 g gaben 16.4 ccm N bei 19° C und 748 mm. Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_5N_4$; N: 13.79 %
Gefunden 13.83 %.

Dieser Körper stellt ein weisses, amorphes, Pulver dar, welches in Eisessig, Aceton und Al-

kohol sehr leicht, in Wasser und Essigester schwer, in Benzol, Chloroform und Aether nicht löslich ist. Er schmilzt bei 152°C mit partieller Zersetzung, und zeigt Eigenschaften die ähnlich denen des Stolz schen Esters sind. Es giebt zum Beispiel, ein grünes Kupfersalz, und ein rasch sich zersetzendes Silbersalz, eine violette Färbung mit conc. Schwefelsäure und einem Körnchen Kaliumbichromat, eine rothbraune Färbung mit Eisenchlorid u. s. w.

Aus der heissgesättigten Lösung in concentrirter Salzsäure scheidet sich beim Abkühlen, tafelformige Krystalle vom Schmp. 190—195° ab, welche auch direkt aus der Stolz'schen Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure in Rohr, gewonnen werden können.

1 g Stolz'scher Körper wird mit 10 g concentrirter Salzsäure im zugeschlossenen Rohr auf 120°C vier Stunden lang erhitzt. Beim Abkühlung, scheiden sich weisse Krystalle ab. Die Krystalle wurden gesammelt, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen und im Vakuum über Aetznatron getrocknet.

0.3543 g gaben 0.2228 AgCl

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_5N_4$. 2 HCl; % Cl 14.82

Gefunden 15.56

In diesem Körper liegt wahrscheinlich das salzsäure Salz der Säure von der Formel $C_{21}H_{18}O_5N_4$. 2 HCl vor; es ist jedoch, nach der Analyse, nicht in völlig reinem Zustand erhalten worden.

Aus verdünnter Salzsäure, krystallisirt es in prismatischen Nädelchen, welchen jedoch keinen constanten Schmelzpunkt zeigen, sondern zwischen

150°—180° schmelzen. Es tritt also offenbar leicht eine hydrolytische Spaltung des salzsäuren Salzes ein.

Besser zu reinigen ist das Platinhydrochlorat, welches dargestellt wird, indem man die Säure in verdünnter Salzsäure löst und mit wässrigen Platinchloridlösung versetzt, bis eine rothe Färbung eingetreten ist. Es scheidet sich langsam, ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet wird.

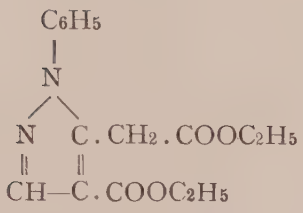
0.3205 g gaben 0.1055 CO_2 und 0.4845 H_2O
0.2291 g gaben 0.0355 g Platin.

	Berechnet für $[C_{21}H_{18}O_5N_4]_2$. H_2PtCl_6	Gefunden
C	41.24	41.23
H	3.11	3.66
Pt	15.96	15.49

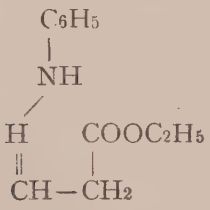
Zur Esterificirung der Säure wurde sie in Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Nach einiger Zeit, scheiden sich Krystalle ab, welche nach dem Abfiltriern und Trocknen, kaum bei 145°C, vollkommen aber bei 173—174° schmelzen. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig, schmilzt der Körper scharf zwischen 145—146°C und zeigt auch in allen Punkten, die Eigenschaften des Stolz'schen Esters.

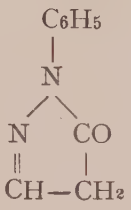
Versuche zur Synthese des Stolz'schen Körpers.

Nach den oben angeführten Resultaten erscheint es als möglich, dass der Stolz'sche Körper, durch eine Synthese zwischen zuerst gebildetem 1 Phenylpyrazol-5-essig-4-carbonsäureester,



und Phenylhydrazon des Formylessigesters, bez. dem daraus gebildeten Pyrazolon,





entstanden sei. Um diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde der Versuch gemacht, eine solche Synthese auszuführen, jedoch ohne Erfolg Diese Versuche seien hier kurz angeführt.

1. Beim Kochen von 1-Phenylpyrazol-4-carbon-5-essigsaures Diäthylester mit Toluol allein, Toluol und Phenylhydrazin, Essigsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid und Phenylhydrazin, erhielt ich nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Auch mit Anilin konnte keine Synthese bewirkt werden.

2. 1-Phenylpyrazol-4-carbon-5-essigsäure-diäthylester geht dem Phenylhydrazon des Formylessigesters in der Kälte keine Verbindung ein.

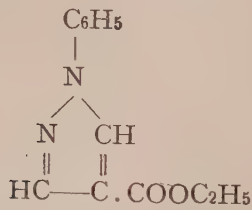
3. Kocht man diese Materialien mit Toluol oder Eisessig, mit oder ohne Zusatz von Phenylhydrazin, so bleibt der Pyrazolester unverändert; während das Phenylhydrazon für sich die gewöhnliche Aus-

beute an Stolz'schem Körper bildet. Also auch hier tritt keine Synthese ein.

4. Erhitzt man molekulare Mengen des Pyrazolesters und des Phenylhydrazons zusammen im Rohr bis auf 150° C, so wird zwar der Röhreninhalt dunkel gefärbt; es lässt sich aber, durch Umkrystallisiren aus Alkohol der Pyrazolester fast quantitativ zurückgewinnen.

Bei dieser Gelegenheit werden auch Versuche angestellt, den

1 Phenylpyrazol-4-carbonsäureester



mit Phenylhydrazin, dem Phenylhydrazon des Formylessigesters oder mit dem obigen Phenylpyrazolcarbonessigester in Reaktion zu bringen. Auch diese Versuche ergaben kein greifbares Resultat.

Die letzteren Versuche waren folgende:

1. Kochen molekularer Mengen der beiden Ester in Toluol, Essigsäureanhydrid, Toluol und Phenylhydrazin.

2. Erhitzen eines Gemisches der beiden Ester allein oder mit Phenylhydrazin bis auf 180° C.

Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Stolz'schen Körper.

0,5 gr Stolz'scher Körper wurde mit 0,25 gr Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr auf 120°

erhitzt. Es fand Gasentwickelung statt und die Flüssigkeit nahm nach und nach eine dunkelrothe Farbe an. Nach 4 Stunden hörte die Gasentwickelung auf, und beim Oeffnen des Rohres liessen sich Ammoniak und Alkohol leicht nachweisen. Durch Anreiben des schmierigen Reaktionsprodukts mit wenig Alkohol wurde ein krystallinisches Pulver erhalten, welches sich aus Alkohol gut umkrystallisiren liess. Ausbeute ca 10 % des angewendeten Ausgangsmaterials.

Ein bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Präparat ergab die folgenden Zahlen.

0,1182 g gaben 0,2644 CO_2 und 0,0498 H_2O

0,1062 g gaben 22,15 ccm N bei 17° C und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_5$		Gefunden
C	61,02	61,01
H	4,41	4,68
N	23,73	23,48.

Der Körper, über dessen Constitution sich zur Zeit nichts aussagen lässt, krystallisirt aus Aethylalkohol in seidenglänzenden rothen Nadeln, welche bei 257°—258° schmelzen. In den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er schwer, in Aether, Chloroform, Petrolaether, Salzsäure und verdünnter Natronlauge gar nicht löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt mit einem Körnchen Kaliumbichromat eine braune Färbung. Es löst sich leicht in Eisessig, schwer in Ammoniak, ebenfalls mit rothbrauner Färbung auf.

Setzt man der alkoholischen Mutterlauge verdünnte Salzsäure zu, so erhält man einen Nieder-

schlag, welcher auf Thon getrocknet wurde. Er lässt sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren, gibt aber durch Behandlung in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure, ein Pikrinsäurederivat, welches durch seine Eigenschaften, Analysenzahlen und Schmelzpunkt (180°—185° C), mit dem aus dem Formylessigesterphenylhydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin erhaltenen Körper identisch ist.

0,1221 g gaben 18,5 ccm N bei 17° C und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON_3.C_6H_3O_7N_3$ Gefunden

N 17,5 % 17,2 %.

Obwohl die Constitution der beiden Körper nicht bekannt ist, und ohne eine ausführliche analytische Untersuchung nicht festgestellt werden kann, so ergibt sich aus dem vorstehenden doch eine Beziehung, die zur Aufklärung der Natur des Stolz'schen Körpers beiträgt. Da ein Theil desselben beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, in ein Produkt übergeht, welches auch aus dem Phenylhydrazon des Formylessigesters in derselben Weise gewonnen werden kann, so ist zu schliessen, dass aus dem Stolz'schen Körper das Formylessigesterphenylhydrazon wieder abspaltbar ist.

Einwirkung von Ammoniak auf den Stolz'schen Körper.

0,5 g Stolz'scher Körper wurde mit 1 g concentrirtem wässrigem Ammoniak, während 4 bis 5 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich schöne, braungelbe Krystalle ab, welche aus verdünntem Eisessig in gelben, seidenglänzenden Nädelchen krystallisiren. Ausbeute ca 12 % vom angewendeten Ausgangsmaterial.

0,0972 g gaben 0,2468 CO_2 und 0,0380 H_2O.

0,1118 g gaben 16,7 ccm N bei 17° C und 735 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2N_4$		Gefunden
C	69,09	69,25
H	4,24	4,34
N	16,97	16,76.

In Alkalien, sowie in Säuren ist der Körper kaum, in Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol nur sehr schwer, in Wasser garnicht löslich. Er schmilzt bei 173—174° C.

Durch Versuch, die Ammoniakverbindung durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin, in die Phenylhydrazinverbindung zurückzuverwandeln, war ohne Erfolg.

Para-Bromphenylhydrazon des Formylessigesters.

$C_6H_4(Br).NH.N:CH.CH_2.COOC_2H_5$

Diese Verbindung lässt sich leicht auf folgende Weise darstellen: 30 g p-Bromphenylhydrazin werden in 11 ccm Salzsäure [1 cc $\equiv^t$ 0,366 g HCl] und etwa 1 Liter Wasser aufgelöst, und eine wässrige Lösung von ungefähr 40 g rohen Natriumformylessigesters langsam und unter Kühlung hinzugegeben, bis weitere Bildung eines weissen, öligen Niederschlages nicht mehr beobachtet werden kann. Nach öfterem Umschütteln und halbstündigem Stehenlassen saugt man den krystallinisch gewordenen, gelben Niederschlag ab, und krystallisirt ihn aus der Hälfte seines Gewichts an Alkohol. Ausbeute an reinem Produkt 18,5 g.

Die Analyse eines im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab die folgenden Zahlen.

0,2066 g gaben 0,0828 H_2O und 0,3499 CO_2.

0,1518 gaben 13,15 ccm N bei 17° C und 746 mm Druck.

0,2204 g gaben 0,1451 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$		Gefunden
C	46,32	46,20
H	4,53	4,45
N	9,83	9,87
Br	28,07	28,01

Dieser Körper ist in reinem Zustand schwachgelblich gefärbt und krystallisirt aus Alkohol oder Toluol in schönen, rhombischen Prismen. Wird der Schmelzpunkt des eben aus Alkohol umkrystallisirten Präparates sofort bestimmt, so ist er zu niedrig. Durch 24 stündiges Stehenlassen im Vakuum steigt der Schmelzpunkt von 74°—75° bis auf 80°—81° und bleibt constant.

Dieses Bromphenylhydrazon ist viel beständiger als die entsprechende, nicht bromirte Verbindung, und lässt sich, während mehrerer Tagen, ohne wahrnehmbare Färbeänderung aufbewahren. Je reiner das Präparat ist, desto langsamer tritt danach eine Zersetzung ein. Nach 2 oder 3 Wochen, hat es eine braunrothe Farbe angenommen.

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletten Färbung auf, und die alkoholische Lösung gibt ebenfalls eine braunrothe Färbung mit Eisenchlorid.

Einwirkung von Salzsäuregas und Alkohol auf das p-Bromphenylhydrazon des Formylessigesters.

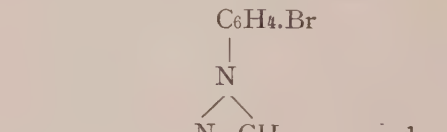
4 gr reines Formylessigesterparabromphenylhydrazon wird in 20 gr absoluten Alkohols gelöst, und Salzsäuregas bei 0° C eingeleitet. Nach vollkommener Sättigung, saugt man das ausgeschiedene Bromphenylhydrazinhydrochlorat ab und schüttelt das Filtrat mit dreifachen Volum Aether und dem sechsfachen Volum Wasser aus. Die ätherische Lösung wird abgehoben, und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten im Vakuum, bleibt ein krystallinischer Rückstand zurück, welcher aus wenig Alkohol umkrystallisirt wird. Ausbeute 2.1 gr.

0.2057 gr gaben 0.3844 CO_2 und 0.0841 H_2O
0,1782 g gaben 11,2 ccm N bei 18° C und 750 mm Druck.
0,2241 gr gaben 0,1101 gr AgBr.

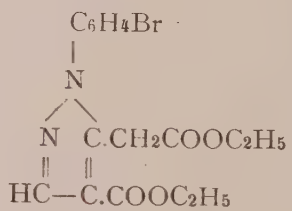
	Berechnet für $C_{16}H_{17}O_4N_2Br$	Gefunden
C	50,40	50,96
H	4,46	4.54
N	7,34	7,18
Br	21,00	20,97

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in weissen Nadeln, welche bei 126—127° schmelzen und bei 260°—270°, unter 15 mm Druck, mit partieller Zersetzung destilliren. Durch Schwefelsäure und ein Körnchen Kaliumbichromat tritt keine Färbung ein, und die alkoholische Lösung wird weder von Eisenchlorid noch von Kupferacetat gefärbt.

Der Körper lässt sich als der 1-Phenylpyrazol-4-carbon-3-oder-5-essigsäure-diäthylester entsprechende Bromverbindung



oder



auffassen, eine Annahme die durch die Knorr'sche Pyrazolinreaktion [11]), welche sie in ausgezeichnete Weise zeigt Bestätigung findet.

Zur Verseifung werden 2 g des Körpers mit 30 ccm 10 %iger Natronlauge und 15 ccm Alkohol zwei Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen, wird die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesauert, wobei ein weisser krystallinischer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt und aus Wasser, welches mit einem Paar Tropfen Alkohol versetzt, umkrystallisirt. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch.

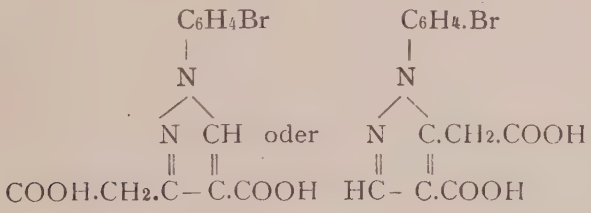
0,1978 g gaben 0,3232 g CO_2 und 0,0514 H_2O
0,1036 g gaben 7,65 ccm N bei 21°,5 C und 747 mm Druck.
0,1837 g gaben 0,1053 g AgBr.

---

[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 100 [1893].

	Berechnet für $C_{12}H_9O_4N_2Br$	Gefunden
C	44,38	44,58
H	2,77	2,81
N	8,61	8,21
Br	24,61	24,39

Aus den Analysenzahlen ergiebt sich die bemerkenswerthe Thatsache dass die Bromverbindung sich anders verhält, wie es bei der nicht bromirten Verbindung der Fall ist, insofern als der Essigesterrest nicht abgespalten wird. Es tritt lediglich Verseifung zu der 1-p-Bromphenylpyrazol-4-carbon-3 oder 5-essigsäure ein.



Auch durch Erhitzen mit concentrirte Salzsäure im geschlossenen Rohr, wird die Kette $-CH_2.COOH$ nicht abgespalten.

In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und wird durch viel Wasser, in Form von kleinen weissen prismatischen Nadeln wieder ausgefällt. Schmelzpunkt 229—230° C.

Zur weiteren Bestätigung dieser Thatsache wurde das Silbersalz dargestellt. Die Säure wurde zuerst durch Kochen mit Ammoniak genau neutralisirt, darnach in eine wässrige Lösung von etwas

mehr als der berechneten Menge Silbernitrat eingetragen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit warmen Wasser wiederholt ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° C wurde er analysirt.

0,2337 g gaben 0,2332 CO_2 und 0,0391 H_2O

0,2702 g gaben 13,05 cm N bei 21° C und 757 mm Druck.

1. 0,2464 g gaben 0,0899 g AgBr und aus Filtrat 0,0400 g Ag
2. 0,1847 g gaben 0,0703 g Ag
3. 0,1196 g gaben 0,0450 g Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_7O_4N_2BrAg_2$	Gefunden
C	26,68	27,17
H	1,30	1,86
N	5,20	5,47
Br	14,9	15,5
Ag	40,1	1. 37,1 2. 38,1 3. 37,6

Das Silbersalz ist ein reinweisses Pulver, welches bei ca. 270° C unter Zersetzung schmilzt. Es löst sich leicht in Ammoniak auf, durch Salpetersäure wird hieraus die freie Säure ausgefällt.

Zur Esterificirung wird die Säure in Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Nun wird gekühlt und nachdem die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt wird, zwei Stunden stehen gelassen; dann mit Aether und Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum verdunstet. Dadurch gewinnt man einer

krystallinischen Rückstand der aus Alkohol umkrystallisirt sich als der reine 1-p-Bromphenylpyrazolcarbonessigsäureester (Schmp. 126—127° C) erweist, wie zu erwarten war.

Verhalten des p-Bromphenylhydrazons des Formylessigesters gegen siedendes Toluol.

Nach mehrstündigem Kochen der Toluollösung des oben beschriebenen Formylessigester p-Bromphenylhydrazons, krystallisirt ein Körper mit den Schmelzpunkt 85—86° C aus, der auch beim Umkrystallisiren der Verbindung aus Alkohol constant bleibt. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials wieder. Es hat also keine Veränderung stattgefunden.

0,1657 gr gaben 0,2823 gr CO_2 und 0,0525 gr H_2O.

0,1578 gr gaben 13,3 ccm N bei 16,5° C und 756 mm Druck.

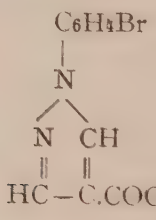
0,2423 gr gaben 0,1610 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_2Br$	Gefunden	
C	46,32	46,46	[Wasser
H	4,53	3,52	Verlust]
N	9,83	9,74	
Br	28,07	28,27	

Der Körper hat alle die beschriebenen Eigenschaften des Bromphenylhydrazons. Der höhere Schmelzpunkt wird wahrscheinlich mit der grösseren Reinheit zusammenhängen.

Durch Erhitzen des p-Bromphenylhydrazons mit p-Bromphenylhydrazin in Rohr auf 140° erhält man eine harzige Masse aus der sich eine amorphe Substanz isoliren lässt. Ihre nähere Untersuchung wurde aber wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung unterlassen.

1-Parabromphenylpyrazol-4-carbonsäureester



10 gr Formylessigesterparabromphenylhydrazon wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Unter Zersetzung des grösseren Theils der Substanz geht ein gelbes Oel über, welches zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol mit Thierkohle erhält man lange, weisse, seideglänzende Krystalle, welche bei 131—132° C schmelzen. Ausbeute 0,7 gr an reiner Substanz.

0,1014 gr gaben 0.1830 gr CO_2 und 0,0345 gr H_2O

0,1158 g gaben 9,5 ccm N bei 21° C und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$.	Gefunden
C	48,81	49,22
H	3,73	3,78
N	9,49	9,21

Diese Verbindung ist offenbar dem 1-Phenyl-pyrazol-4-carbonsäureester analog, der aus dem Phenylhydrazon des Formylessigesters auf dieselbe Weise entsteht.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Semicarbazon des Formylessigesters.

$NH_2.CO.NH.N:CH.CH_2.COOC_2H_5$

22.8 gr Semicarbazidhydrochlorat wurden in 35 gr Wasser gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumformylessigester unter Kühlung versetzt, bis neutrale Reaktion eintrat. Sofort begannen sich Krystalle auszuscheiden und nach 2 Stunden war die Reaktion vollendet. Man erhielt nach dieser Weise, 26 gr eines krystallinischen Pulvers, welches sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren liess.

0,1853 gr gaben 0,1085 gr H_2O und 0,2831 gr CO_2.

0,1626 gr gaben 33,6 ccm N bei 15° C und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_3$	Gefunden
C	41,62	41,67
H	6,36	6,51
N	24,28	23,89

Dieses Formylessigestersemicarbazon krystallisirt aus Alkohol in schönen, beinah weissen Prismen, welche bei 148° C schmelzen. Sie sind in Aethylalkohol, Eisessig, Essigester und Aceton leicht in Toluol schwer, in Aether garnicht löslich. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure ergab mit Kaliumbichromat keine Färbung.

Beim Kochen mit Toluol, oder mit Essigsäureanhydrid, tritt keine Condensation oder Veränderung ein, wohl aber durch Erhitzen in Rohr. 10 gr Formylessigester-semicarbazon wurden in Rohr bis auf 160° C erhitzt. Bei dieser Temperatur trat plötzlich Alkohol-Abspaltung ein und nach einer Stunde war die Reaktion vollendet. Das Produkt wird nun mit Alkohol gekocht, wobei ein Theil in Lösung geht während ein weisses Pulver zurückbleibt, welches sich als Hydrazodicarbonamid $NH_2CO.NH.NH.CO.NH_2$ erweist. Es schmilzt bei 245—246° löst sich leicht in Wasser auf und wird durch chromsäures Kali nach der Vorschrift von *Thiele* [12]) zum orangerothen Azodicarbonamid oxydirt.

Aus dem alkoholischen Filtrat lässt sich durch Abdampfen auf dem Wasserbad ein harziger Rückstand erhalten. Er ist in Aceton, Eisessig und

[12]) Ann. der Chem. 271 127.

Wasser leicht, in Benzol, Toluol, Ligroin und Petrolaether dagegen nicht löslich.

Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberacetat ein gelbes Quecksilberderivat mit Kupferacetat eine schmutzig grüne Verbindung. Mehr geeignet zur Analyse ist die Silberverbindung, welche beim Eintragen einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung des Körpers, in eine Lösung von überschüssigem Silbernitrat erhalten werden kann. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ein bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Präparat ergab die folgenden Zahlen.

0,2140 gr gaben 0,2728 CO_2 und 0,0795 H_2O

0,1061 gr gaben 14,4 ccm N bei 25° C und 750 mm Druck.

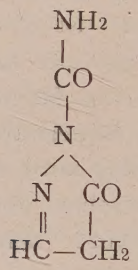
0,1134 gr gaben 14,8 ccm N bei 18,5° C und 756 mm Druck.

0,2800 gr gaben 0,0632 gr Ag.

0,1964 gr gaben 0,0433 gr Ag.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_7N_5Ag$	Gefunden
C	35,44	34,77
H	3,38	3,34
N	14,77	1. 14,96 2. 14,92
Ag	22,57	1. 22,57 1. 22,05

Aus dem Formylessigestersemicarbazon lässt sich also eine complicirte Verbindung darstellen, welche durch Condensation mehrerer Moleküle entstanden sein muss. Die Bildung des einfachen Pyrazolons



erfolgt also nicht, aber ebenso wenig haben wir es mit einem analogen Vorgang zu thun wie es die Bildung des Stolz'schen Körpers ist.

Lebenslauf.

Ich, Hubert William Bywaters, Sohn des William Draper Bywaters der Firma G. H. & A. Bywaters & Sons, Baumeister, London, und dessen Ehefrau Lina, geb. West, bin geboren am 3. Februar 1881 zu London und bin protestantischer Confession. Ich besuchte die „London Polytechnic Day School“ und habe im Jahre 1896 das „Certificate“ Examen der „College of Preceptors London“ erster Klasse mit Ehrenbezeichnungen bestanden. Danach studirte ich drei Jahre am „Royal College of Science, London“, Chemie und erhielt das Diplom des „Associate“. Dann liess ich mich an der Universität Würzburg immatrikulieren und arbeitete, nächdem ich daselbst das Verbandsexamen für Chemiker bestanden hatte, unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen resp. Praktika der Herrn Professoren Judd, Perry, Rücker, Tilden und Willis zu London und diejenigen der Herrn Professoren und Docenten Dr. Des Condres, Dr. Hantzsch, Dr. Kraus, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Reitzenstein, Dr. Seitz, Dr. Tafel und Dr. Wien zu Würzburg.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.